

Reference (4)

MANUFACTURE OF AROMATIC CARBONIC ESTER

Publication number: JP54048733

Publication date: 1979-04-17

Inventor: HAINRITSUHI KURIMU; HANSUUYOZEFU BUISHIYU; HANSU RUDORUFU

Applicant: BAYER AG

Classification:





- international: C07C69/06; B01J31/00; B01J31/02; B01J31/12; C07B61/00; C07C67/02; C07C68/06; C07C69/08; B01J31/08; B01J31/02; B01J31/12; C07B61/06; C07C; C07C67/00; C07C68/08; (IPC1-7); B01J31/02; C07C68/06; C07C69/06

- european:

Application number: JP19780096280 19780609

Priority number(s): DE19772736062 19770810

Also published as:

 EP0000879 (A1)
 DE2738062 (A1)
 EP0000879 (B1)
 IT1106869 (B)

Report a data error here

Abstract not available for JP54048733

Abstract of corresponding document: EP0000879

1. A process for the production of aromatic carbonic acid esters by transesterifying dialkyl carbonates with phenols under the elimination of alcohols and in the presence of transesterification catalysts, wherein organo tin compounds of the general formula I (R**1)₄-Sn-(Y)_x 4-x in which Y represents an see diagramm : EP0000879,P5,F2 OH or OR**2 radical, R**2 denoting a C1 -C12 alkyl radical, a C6 -C12 aryl radical or a C7 -C13 alkylaryl radical, and R**1 has the meaning of R**2 and x denotes an integer from 1 to 3, or dialkyl tin oxides each with 1-12 C-Atoms in the alkyl radical or organo tin compounds of the general formula II see diagramm : EP0000879,P5,F4 in which R**1 and R**4 are the same or different and have the above-indicated meaning of R**2, and R**5 has the meaning of R**2 or represents a radical OR**6 in which R**6 has the meaning of R**2 are used as reesterification catalysts, in quantities of from 0.001 to 20% by weight, based on the total amount of the reaction mixture.

.....
 Data supplied from the esp@canet database - Worldwide

基は酸媒の存在下にアルコールを除去しながら、
 炭酸ジアルキルをアルコールでエステル交換反応
 させることにより芳香族炭酸エステルを製造する
 方法において、有機錫化合物を触媒として使用す
 る方法を提供する。これらの有機錫化合物は鉛-
 ベロゲン結合を持たないものでなければならない。

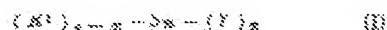
本発明の方法において使用される触媒の好まし
 い触媒作用は、それらがルイス酸とみなされ得る
 のは物であるという理由で断つべきことである。
 反対に、ジブチル錫ジクロリド、又はジオクチル
 錫ジクロリドの如き有機錫ベロゲン化合物は、式
 の上では三塩化アルミニウム又は四塩化チタンの
 如き典型的ルイス酸に最も容易に格入することがで
 きるが全く効果はないことが見出された。

アルコールが除去される速度を目安とする。本
 発明の方法において使用される触媒の活性は、た
 とえばテトラブチルチタネートの如きチタン化合

物の活性とは実質的に異なる。しかしながら、
 2種類の炭酸生成物、即ち、炭酸アルキルアリー
 ル及び炭酸ジアリールにおいて、その割合は炭酸
 ジアリールの方へずれる。そして二酸化炭素の量
 の割合が相当する条件下に除去されるという利点
 がある。

本発明に従う方法に特に好適な有機錫化合物は

(1) 式(I)



(式中、Yは $\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-R^2$ 基、OR²基又はOR²
 基であり、R¹及びR²は同一又は相異なり、
 そして各々はC₁〜C₁₀-アルキル基、C₁〜
 C₁₀-アリール基又はC₁〜C₁₀-アルキルア
 リール基であり、そしてnは1〜8の整数で
 ある)

に相当する有機錫化合物；

(ii) 各アルキル基中に1〜18個の炭素原子を有

するジアルキル錫オキソド；又は (iii) 式(II)



(式中、R³及びR⁴は同一又は相異なり、
 そして各々はC₁〜C₁₀-アルキル基、C₁〜C₁₀-
 アリール基又はC₁〜C₁₀-アルキルアリール基
 であり、R⁵はC₁〜C₁₀-アルキル基、C₁〜
 C₁₀-アリール基又はC₁〜C₁₀-アルキルアリ
 ル基又は基OR⁹であり、ここにR⁶はC₁〜
 C₁₀-アルキル基、C₁〜C₁₀-アリール基又は
 C₁〜C₁₀-アルキルアリール基である)

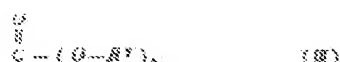
に相当する有機錫化合物である。

本発明に従う方法に特に好適な有機錫化合物は、
 たとえば、トリメチル錫ジアセテート、トリエチ
 ル錫ベンゾエート、トリブチル錫アセテート、ト
 リフェニル錫アセテート、ジブチル錫ジアセテ

ート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラ
 ウレート、ジブチル錫ジステレート、メトキシジブチ
 ル錫、トリブチル錫、メトキシトリフェニル錫、フェ
 ニルトリフェニル錫、ジメトキシジブチル錫、ジメ
 チル錫グリコレート、ジエトキシジブチル錫、ジ
 フェノキシジブチル錫、ジメトキシジフェニル錫、
 トリエチル錫ヒドロキシド、トリフェニル錫ヒド
 ロキシド、ヘキサ-エチルスタノキサン、ヘキサ
 ブチルスタノキサン、テトラブチルシフェノキシ
 スタノキサン、ジブチル錫オキソド及びジオクチ
 ル錫オキソドである。

必要とされる反応温度においてすら低い割合に
 含有するこれらの化合物、即ち少なくとも4個の
 炭素原子を含有する有機金属的に結合したアルキ
 ル基を有する化合物を使用するのが好ましい。

本発明の方法において使用するための好ましい
 炭酸ジアルキルは式(III)



(式中、R' はC₁~C₁₀-アルキル基である)に相当する炭酸ジアルキルである。炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジイソプロピル、炭酸ジブチル、炭酸ジオクタール、炭酸ジイソオクタール、及び炭酸ジシクロヘキサンを有利に使用することができる。

本発明の方法において好ましく使用されるフェノールは、式(9)



(式中、Xは水素原子、C₁~C₁₀-アルキル基、ハロゲン原子、好ましくは塩基、又はニトロ基であり、そしてnは1又は2である)に相当する。本発明に使う方法に特に好ましいフ

フェノールの割合は広い範囲内で変えることができる。そして1:0.5~0.9:1、好ましくは1:0.1~0.5:1の範囲とすることができる。この比は炭酸アルキルアリール又は炭酸ジアリールが最終生成物として正であるかどうかを決定する。

炭酸ジアリールの他に更に形成された炭酸アルキルアリールは蒸留により容易に分離することができる。又新しいフェノールと反応させるか又は炭酸ジアリールの分離後、なみ未だ存在するフェノールと共に反応させることができる。

反応温度は好ましくは50~250℃の範囲にあり、特に好ましくは、100℃~200℃の範囲にある。反応は1~20気圧の圧力下、好ましくは1~5気圧の圧力下に行なうのが有利である。

脂肪族又は芳香族炭化水素の如き溶媒を適量使用してもよい。

特開第54-48733(A)

エノールは、フェノール、o, m, p-クレゾール、o, m, p-グロバフェノール、o, m, p-エチルフェノール、o, m, p-プロピルフェノール、o, m, p-ニトロフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、及び2, 4-ジメチルフェノールである。

一箇フェノールの代わりに、アルキル基中に1~4個の炭素原子を含有する二価ジアリールアルカン。たとえばビスフェノール4の如きビスフェノールを使用することも可能である。それらは反応条件下に腐蝕せず、従つて直接ポリカーボネートに転化できない。純粋な出発原料を使用する場合には、このようにして得られたポリカーボネートは実質的に無色であり、更に精製することを例ら必要としない。

触媒は金属塩化合物を基準として約0.001~20重量%の濃度で使用する。炭酸ジアルキル対

本発明の方法の1つの好ましい態様においては、アルコールが反応混合物から放出されるにつれて、適宜不活性ガス流によつてアルコールを塔頂で分離除去しながら、エステル交換反応混合物を比較的長いカラム中で必要とされる反応温度に加熱する。

本発明の方法のうち他の方法によれば、過剰の炭酸ジアルキルを反応せしめられるべきフェノールの懸濁物を添加させ、この間アルコール及び炭酸ジアルキルから成る混合物を連続的に除去する。各成分を分離段階において公知方法で分離することができる。

これらの2種の方法の結果の間に問題とする程の差はない。

本発明の方法により得られる炭酸ジアリールは公知方法によつてポリカーボネートを製造するため又は溶剤抽出用の製造のための出発原料として

使用することができる。

実施例 1

4) カラムリングを充填した2.5メートル長さの金属化カラムにおいて、フェノール470g(5モル)、炭酸ジエチル80g(1モル)、 α -ヘプタン80g及びジフェノキシプロパン85.7gを溶媒に溶解する。内部温度をヘプタンを露下により加えることによつて18.5℃に保つ。メタノール及びヘプタンの混合物を50.5℃〜60℃にて露液で蒸発する。反応が進行するにつれて、炭酸ジメチルをカラムの下流部分の1において露下により加える。このようにして、炭酸ジメチル81.5g(0.5モル)の総計を8時間かけて蒸発する。反応期間中に蒸出されたいかなる二酸化炭素も α -水酸化ナトリウムを充填した洗淨ビン中で穏やかな速度により吸収する。反応混合物を1.1メートル長さのカラムにおいて

分別する。メタノール、炭酸ジメチル及びヘプタ

ンからなる最初の露出の後、未反応フェノール81.5g(0.5モル)が80〜87℃/1.8トルにて蒸出し、炭酸メチルフェニル(α - $\frac{20}{D}$ 1.4871)11.5g(0.7モル)が85〜87℃/1.8トルにて蒸出し、カラムの除去の際に炭酸ジメチルジフェニル80g(0.4モル)が16.5〜17.5℃/1.8トルにて蒸出する。蒸出したフェノールをベースとする取除は、炭酸量の8.5%になる。分析によるCU、一定量に換えは、二酸化炭素0.011モルが洗淨ビン中に吸収され、これは使用したカーボネート0.8重量%の損失に相当する。

5) 2,2-ビス-(4-ヒドロキシプロペン)-プロパン45.6g(0.2モル)、これに於て蒸液し炭酸ジフェニル47.1g(0.22モル)及びナトリウムメチレート0.008gの混合物を

2.5トルの圧力下にて10℃に保つくりと加熱し、フェノールの大部分を露液により除去する。次いで圧力を0.2トルに調節し、温度を28.0℃に1時間上昇させ、そして所量物が殆んど検出されない程度になるまで28.0℃に更に2時間上昇させる。冷却すると、透明な、無色の弾性プラスチックが得られる。このプラスチックは溶媒物から加工して得られた強度特性を有する成形物を形成することができる。

実施例 2

2.5メートル長さの金属化充填カラムにおいて、フェノール470g(5モル)、炭酸ジエチル11.5g(1モル)、キシレン80g及びジフェノキシプロパン85.7gを溶媒するまで加熱する。エタノールが7.8〜8.0℃で露液除去される。炭酸ジエチルを内部温度が16.7〜18.5℃で検出されるような量においてカラムの下流部分に添加

により導入する。総計2.5モルの炭酸ジエチルを2.8時間にわたつて導入し、その間1.8モルのエタノールを蒸去する。穏やかな速度の流は α -水酸化ナトリウムを充填した洗淨ビンを通して洗淨ガスを通す。反応混合物を1メートル長さのカラムにおいて分別する。キシレン及び未反応炭酸ジエチルが蒸去された後、フェノール80.2gが76〜80℃/1.8トルにて蒸出する。蒸出物は無色透明である。炭酸エチルフェニル(α - $\frac{20}{D}$ 1.4871)は10.2〜10.7℃/1.2トルにて蒸出し、そしてカラムの除去の後、炭酸ジフェニル110g(0.54モル)が16.5〜17.5℃/1.8トルにて蒸出する。蒸出したフェノールをベースとする取除は炭酸量の9%以上に相当する。反応の間、CU、0.008モルが除去され、これは0.41重量%のカーボネートの損失に相当する。

実 施 例 3 (比較実施例)

実施例2に記載したのと同じ方法で、フェノール8モルを157〜158℃の内部温度で28時間にかたり炭酸ジエチル2.5モルと反応させる。しかし精製として4gのチタニウムテトラブチレートを使用する。

フェノール28.8gを回収する。炭酸エチルフェニル14.8g(0.9モル)及び炭酸ジフェニル8.2g(0.4モル)が得られる。

反応したフェノールをベースとする収率は、かくして理論量の9.6%になる。0.014モルが反応期間中に除去され、これは1.8重量%のカーボネートの損失に相当する。

蒸留の前に、反応生成物は深い赤褐色である。蒸留後においてすら、炭酸ジフェニルは依然として赤褐色色調を示す。

実 施 例 4

モル)が蒸気中に抽出され、これは1重量%のカーボネート損失に相当する。

特許出 発 人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

代 理 人 弁 理 士 小 田 島 平 浩

特開 昭54-48733(6)

実施例2に記載したのと同じ装置において、フ

エノール18.80g(20モル)、炭酸ジエチル8.00g(2.54モル)及びチトラブチルジフェノキシタノキサン2.0gを秤量にて加算し、この間エタノールが78℃〜78.8℃で蒸留溜出するまで反応を通す。溜め温度が176℃〜178℃に収得されるような量においてカラムの低い部分にて炭酸ジエチルを加える。全量84.4g(6モル)の炭酸ジエチルを28時間にかたり使用する。エタノール25.0g(5.5モル)を溜去する。未反応炭酸ジエチルが溜去した後、フェノール18.80gが82〜88℃/20トルにて溜出し、炭酸エチルフェニル28.1g(1.75モル)及び炭酸ジフェニル8.01g(1.82モル)が114〜118℃/20トルにて溜出する。反応したフェノールをベースとする収率は、かくして理論量の9.6%になる。二酸化炭素1.85g(0.085